

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-163182

(43)Date of publication of application : 15.07.1991

(51)Int.Cl.

C09J151/00  
// C08F259/08

(21)Application number : 01-267243

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 13.10.1989

(72)Inventor : YAGI TOSHIHARU  
TANAKA YOSHITO  
NOGUCHI TAKESHI  
SAKAGUCHI MITSUSAKU  
TSUDA NOBUHIKO

(30)Priority

Priority number : 01226462 Priority date : 31.08.1989 Priority country : JP

## (54) ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive excellent in heat resistance, weathering resistance, chemical resistance and transparency and having a high adhesive strength by using a polymeric substance prepared by dissolving a fluorohydrocarbon polymer in an acrylic monomer, polymerizing the solution and optionally further converting the polymer into an IPN.

CONSTITUTION: An adhesive containing a polymeric substance obtained by dissolving an acrylic monomer-soluble fluorohydrocarbon polymer in an acrylic monomer, polymerizing the solution and optionally further converting the polymer into an IPN. As the fluorohydrocarbon polymer, one soluble in an acrylic monomer can be used, and a vinylidene fluoride copolymer is exemplified. The vinylidene fluoride copolymer is desirably one having a number-average mol.wt. of 500-1000000, and its content is desirably 10-60wt.%. As the acrylic monomers, methyl methacrylate and fluorinated acrylic monomer are desirable.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-163182

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 09 J 151/00  
// C 08 F 259/08

識別記号  
JDH  
MQJ

庁内整理番号  
7142-4 J  
7142-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)7月15日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 接着剤

⑮ 特 願 平1-267243

⑯ 出 願 平1(1989)10月13日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)8月31日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-226462

⑳ 発 明 者	八 木	俊 治	大阪府摂津市西一津屋1-1	ダイキン工業株式会社内
㉑ 発 明 者	田 中	義 人	大阪府摂津市西一津屋1-1	ダイキン工業株式会社内
㉒ 発 明 者	野 口	剛	大阪府摂津市西一津屋1-1	ダイキン工業株式会社内
㉓ 発 明 者	坂 口	光 作	大阪府摂津市西一津屋1-1	ダイキン工業株式会社内
㉔ 発 明 者	津 田	暢 彦	大阪府摂津市西一津屋1-1	ダイキン工業株式会社内
㉕ 出 願 人	ダイキン工業株式会社			大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉖ 代 理 人 弁理士 田 村 巖

明 細 書

1. 発明の名称 接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) アクリルモノマーに溶解する含フッ素ポリマーをアクリルモノマー中に溶解せしめ、次いでこれを重合に付して、又は更にIPN化することにより得られる高分子物質を含有することを特徴とする接着剤。

(2) 含フッ素ポリマーがビニリデンフルオライド系共重合体である請求項1記載の接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は優れた接着強度を有する接着剤に関する。

(従来技術)

フッ素ゴム用接着剤としては、従来エポキシ系接着剤が優れた接着強度を有する接着剤として広く使用されているが、例えば100℃の沸騰水中で耐熱テストを行うと数時間で剥離してしまうのが現状であった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は優れた耐熱性、耐水性、耐薬品性及び透明性等を有し、且つ種々の金属、樹脂、セラミックス、木材等の接着に際して強力な接着強度を有する接着剤を提供することにある。

その中でも特にアクリルモノマーが被接着体に浸透する場合、被接着体がフッ素ゴム、アクリル樹脂、スチレン樹脂等の場合、更に優れた接着性を示す接着剤を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明はアクリルモノマーに溶解する含フッ素ポリマーをアクリルモノマー中に溶解せしめ、次いでこれを重合に付して、又は更にIPN化することにより得られる高分子物質を含有することを特徴とする接着剤に係る。含フッ素ポリマーとアクリルポリマーが均質に一体化することによって前記課題は解決される。

本発明において含フッ素ポリマーとしては、アクリルモノマーに溶解するものが使用でき、例えばビニリデンフルオライドの共重合体を例示する

ことができる。

ビニリデンフルオライド系共重合体は好ましくは数平均分子量が500~100万のもので、ビニリデンフルオライドにこれと共重合可能な他のモノマーの1種又は2種以上を共重合したものであつて、他のモノマーの代表的な例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロ(メチルシクロプロピレン)、パーフルオロアレン、 $\alpha, \beta, \beta$ -トリフルオロスチレン、パーフルオロスチレン、ポリフルオロアルキルビニルエーテル類〔例えば、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)など〕、ポリフルオロアクリル酸又はそのエステル、ポリフルオロビニル酢酸又はそのエステル、ポリフルオロビニルエーテルスルホン酸、ポリフルオロジエン類、エチレン、プロピレン、アクリル酸又はそのエステル、

レート(EMA)、ブチルメタクリレート(BMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート(MSPM)、2-(フェニルホスホリル)エチルメタクリレート(phenyl-P)、2-ヒドロキシ-3-( $\beta$ -ナフトキシ)プロピルメタクリレート(HNPM)、N-フェニル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロピルグリシン(NPG-GMA)、エチレングリコールジメタクリレート(EDMA又はIG)、ジエチレングリコールジメタクリレート(DiEDMA)、トリエチレングリコールジメタクリレート(TriEDMA)、1,4-ブタンジオールジメタクリレート(1,4-BGDMA)、1,3-ブタンジオールジメタクリレート(1,3-BGDMA)、2,2-ビス(4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロポキシ)フェニル)プロパン(Bis-GMA)、2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン(BPDMA)、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン(Bis-MEPP)、2,2-ビス(4-メタクリロキ

ビニル酢酸又はそのエステルなどが挙げられ、その含有量は特に制限されないが、通常10~60wt%が好ましい。又これらのうち、そのポリマー鎖にヨウ素原子や臭素原子を結合するもの(例えば特開昭53-125491号、特公昭53-4115号、特開昭59-20310号参照)は重合反応性を高めるうえで好ましい。更に、又、アクリルモノマーに接触させるビニリデンフルオライド系共重合体は常法により架橋したものであつても良い。

又、他の含フッ素共重合体としては、テトラフルオロエチレンとプロピレンの共重合体、及びこれらとビニリデンフルオライドとの3元共重合体、ヘキサフルオロプロピレンとエチレンの共重合体、フルオロビニルエーテルとオレフィンの共重合体、フルオロホスファゼン重合体などが挙げられる。

本発明においてアクリルモノマーとしては含フッ素ポリマーを溶解するものであれば種類は制限されないが、単または多官能性のものが含まれ、好ましくは、例えばアクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリ

レート(EMA)、ブチルメタクリレート(BMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート(MSPM)、2-(フェニルホスホリル)エチルメタクリレート(phenyl-P)、2-ヒドロキシ-3-( $\beta$ -ナフトキシ)プロピルメタクリレート(HNPM)、N-フェニル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロピルグリシン(NPG-GMA)、エチレングリコールジメタクリレート(EDMA又はIG)、ジエチレングリコールジメタクリレート(DiEDMA)、トリエチレングリコールジメタクリレート(TriEDMA)、1,4-ブタンジオールジメタクリレート(1,4-BGDMA)、1,3-ブタンジオールジメタクリレート(1,3-BGDMA)、2,2-ビス(4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロポキシ)フェニル)プロパン(Bis-GMA)、2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン(BPDMA)、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン(Bis-MEPP)、2,2-ビス(4-メタクリロキ

シポリエトキシフェニル)プロパン(Bis-MPEPP)、ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン(UDMA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_3$  (3FMA)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (4FMA)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$  (5FMA)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$  (7FMA)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$  (8FMA)、

これらの対応する各アクリレート、各ローフルオロアクリレートを例示することができ、これらは1種又は2種以上の混合物が用いられる。特にMMAや含フッ素アクリルモノマーが好ましい。

本発明においては上記含フッ素ポリマーをアクリルモノマー中に溶解せしめ、次いでこれを重合に付して、又は更にIPN化することにより接着できるが、その際重合開始源の存在下に行い、更に、重合禁止剤、還元剤、移動剤等を加えることもできる。重合開始源としては光、熱のほか、ベンゾイルパーオキサイド、アゾイソプロピロニトリ

ル(AIBN)、カンファークイノン(CQ)、9-フルオレン、トリブチルボラン(TBB)等の重合開始剤を、還元剤としてはジノチルアミノエチルノタクリレート(DMAEMA)、ジノチル-p-トルイジン(DMPT)等を、重合禁止剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンノチルエステル等を、移動剤としてはラウリルノルカブタン等を挙げる事ができる。

IPN(Inter-penetrating Polymer Network)は本来2種の鎖状のポリマーを液体状態(溶液でも可)で混合し、両方又はいずれか一方を架橋させ、互いに分子鎖を絡み合わせた形で形成されるポリマーである。

IPN化を進めるためには架橋を行う必要があるが、その方法としては例えば前記ビニリデンフルオリド共重合体を予め常法により架橋したものを使用する(その際、そのポリマー鎖にヨウ素原子や臭素原子を結合したものを使用するのが好ましい。)、前記アクリルモノマーとして2官能以上のものを使用する、或いは架橋剤を使用する

のが好ましい。上記重合により得られる本発明の高分子物質の数平均分子量は約1000~30万の範囲が好ましい。

本発明で得られる高分子物質にはその理由は不明であるが、残留アクリルモノマーが極めて少なく、特に含フッ素ポリマーのモノマーに対する比率が等量を超える範囲では残留モノマーは加熱重合でも光重合でも皆無であるのに対し、ポリノチルノタクリレートをノチルノタクリレートに溶解させて重合した場合は、残留モノマーは加熱重合で0.5%、光重合では2.4%もあった。このように本発明の高分子物質を含有する接着剤には残留モノマーが検出されない、或いは極めて少ないために生体材料用接着剤等としても有用である。その他本発明で得られる高分子物質を溶剤で処理して液状又はペースト状にしても使用可能である。

本発明の接着剤には、充填剤、触媒、希釈剤、カップリング剤等を必要に応じて配合することもできる。

(実施例)

等の方法が挙げられる。

前2者は既に挙げたものを使用できる。架橋剤としては例えばトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリタート、ジアリルフタレートなどの多官能性不飽和化合物が使用できる。又、このとき有機パーオキシドをラジカル源とすることができ、IPN化によつて接着強度、耐溶剤性等は更に向上する。

本発明の接着剤は含フッ素ポリマーのモノマー溶液を使用するため、接着剤が被着体に浸透し、その結果、強固な接着強度が得られる。尚、本発明の接着剤は一液でも使用できるが、好適には含フッ素ポリマー、アクリルモノマーの溶液にそれぞれ開始剤と還元剤を加えた別々の2液を作成し、使用前に両液を混合する方法を用いるのが良い。

本発明において重合反応を加熱重合による場合は例えば約55~100℃の温度で、約10~150分程度加熱することにより、又、光重合による場合は例えば光照射器で光を照射して数分~数十分重合す

以下に実施例及び比較例を挙げて説明する。尚、%は重量%を示す。

実施例1

A液 G801/MMA/BPO = 1/1/0.02  
(重量部)

B液 G801/MMA/DMPT = 1/1/0.02  
(重量部)

ここでG801はダイエル® G801(ヨウ素含有ビニリデンフルオリド系弾性状共重合体)、MMAはノチルノタクリレート、BPOはベンゾイルパーオキシド、DMPTはジノチル-p-トルイジンである。

架橋G801をダンベル4号片に打ち抜き、中央部をカッターで切断後、A液、B液を1:1(重量比)で混和し、直ちに接着面に塗布し接着する。室温で1時間放置後、オートグラフで500mm/分の条件で引張り破断強度を求めたところ

82kg/cm<sup>2</sup>であった。

比較例1

実施例1と同一の条件でエポキシ系の接着剤を

特開平3-163182 (4)

用いて接着したところ引張り破断強度は  
55kg/cm<sup>2</sup>であつた。

実施例 2

20×2×70mmの板状の架硫 G 801を中央部で切断し、実施例 1 と同様組成の A 液及び B 液を用いて同様に接着した。サンプルを煮沸水中に138時間放置した後も強固な接着を示した。

比較例 2

実施例 2 と同一の条件でエポキシ系の接着剤で試験したところ、6 時間後には素手で破断できるまで接着強度が低下した。

実施例 3

10×2×40mmの板状のアクリル板を2枚、接着断面積が1cm<sup>2</sup>になるよう、実施例 1 と同様組成の A 液及び B 液を用いて同様に接着した。室温で1時間放置後、オートグラフで500mm/分の条件で引張つたところアクリル板部で破断し、強固な接着を示した。

実施例 4

A 液 G 801/MMA/1G/TAIC/2.5B/

BPO=1/0.95/0.05/0.04/0.015/0.02  
(重量部)

B 液 G 801/MMA/1G/TAIC/2.5B/

DMP T=1/0.95/0.05/0.04/0.015/0.02  
(重量部)

ここで1Gはエチレングリコールジメタクリレート、TAICはトリアリルイソシアヌレート、2.5Bはパーヘキサ2.5B(日本油脂製、パーオキサイド)である。

架硫 G 801をデンベル 4 号片に打ち抜き、中央部をカッターで切断後、A 液、B 液を1:1(重量比)で混和し、直ちに接着面に塗布し接着する。室温で1時間放置後、160℃で10分間加熱し重合させる。オートグラフで500mm/分の条件で引張り破断強度を求めたところ96kg/cm<sup>2</sup>であつた。

比較例 3

実施例 4 と同一の条件でエポキシ系の接着剤を用いて接着したところ引張り破断強度は

55kg/cm<sup>2</sup>であつた。

(以上)

出 願 人     ダイキン工業株式会社  
代 理 人     弁理士 田 村 隆